

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

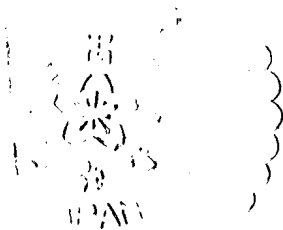
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 6月17日
Date of Application:

出願番号 特願2003-171605
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-171605]

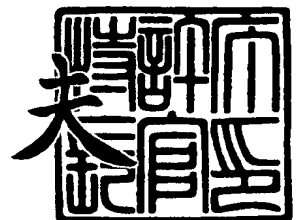
出願人 株式会社トクヤマ
Applicant(s):



2003年10月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3080683

【書類名】 特許願

【整理番号】 TKP0306171

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

 【氏名】 縄田 輝彦

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

 【氏名】 倉元 信行

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

 【氏名】 柳 裕之

【発明者】

 【住所又は居所】 宮城県仙台市泉区虹の丘 2 - 6 - 7

 【氏名】 福田 承生

【特許出願人】

 【識別番号】 000003182

 【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ

 【代表者】 中原 茂明

 【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ
知的財産部 電話 0 3 - 3 4 9 9 - 8 9 4 6

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2002-334624

 【出願日】 平成14年11月19日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003584

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単結晶引き上げ法によって製造され、直胴部の直径が15 cm以上であり、且つ632.8 nmの波長で測定した光透過率が80%以上であることを特徴とするフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体。

【請求項2】 結晶の主成長面が{111}面である請求項1記載のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体。

【請求項3】 結晶の主成長面が{100}面である請求項1記載のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体。

【請求項4】 直胴部が5 cm以上の長さを有する請求項1～3のいずれか一項に記載のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、単結晶引き上げ法によって製造されたフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体に関する。

【0002】

【従来の技術】

フッ化カルシウムや、フッ化バリウム等のフッ化金属の単結晶体は、広範囲の波長帯にわたって高い透過率を有し、低分散で化学的安定性にも優れることから、紫外波長または真空紫外波長のレーザを用いた各種機器、カメラ、CVD装置等のレンズ、窓材等の光学材料として需要が広がってきており、とりわけ、フッ化カルシウム単結晶体は、光リソグラフィー技術において次世代の短波長光源として開発が進められているF₂レーザ(157 nm)での投影レンズとして期待が寄せられている。

【0003】

また、このようにフッ化カルシウム単結晶体を投影レンズとして用いる場合、レンズの光軸を単結晶の{111}面に垂直に取ったレンズと、レンズの光軸を

単結晶の $\{100\}$ 面に垂直に取ったレンズとを組合わせることにより、投影像の不鮮明さの原因となるフッ化カルシウムの真性複屈折を大幅に低減できることが報告されている。該投影レンズの直径としては、リソグラフィーのスループットを向上させるため 15 cm 以上のものが採用されており、レンズ材料としてこれ以上、好ましくは直径 17 cm を越える大型フッ化カルシウム単結晶体が必要とされている。

【0004】

従来、こうした大型フッ化カルシウムの単結晶体は、坩堝降下法（ブリッジマン法）により製造されるのが一般的である。ここで、坩堝降下法とは、坩堝中の単結晶製造原料の融液を、坩堝ごと徐々に下降させながら冷却することにより、坩堝中に単結晶を育成させる方法である。

【0005】

ところが、かかる坩堝降下法により製造したフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体は、坩堝内壁と原料融液とが界面が接した状態で単結晶が形成されていくため、得られる単結晶体の周壁表面が白濁する問題があった。その結果、得られたアズグロウン単結晶体は可視光の透過性が悪く、内部状態の検査、特に、泡や微小欠陥の内包状態の検査が、目視による観察では行い難く、結晶の切断や研磨といった煩雑な処理を行った後に実行する必要があった。また、15 cm、特に、17 cm を越える大型の単結晶体を育成する場合、結晶が部分的に多結晶化するためその歩留まりが著しく悪いという欠点も有していた。

【0006】

坩堝降下法の上記欠点を解消するためには、単結晶引き上げ法（チョクラルスキー法）を採用して、フッ化カルシウム単結晶体を製造することが考えられる。ここで、単結晶引き上げ法とは、坩堝中の単結晶製造原料の融液に、目的とする単結晶体からなる種結晶を接触させ、次いで、その種結晶体を坩堝の加熱域から徐々に引き上げて冷却することにより、該種結晶体の下方に単結晶を育成させる方法である。単結晶引き上げ法は、単結晶育成中に結晶表面が坩堝に触れることがない方法であるため結晶体表面が滑らかで、また、育成中の偏析現象による不純物の低減が可能であるため、シリコンやゲルマニウム等の半導体単結晶体の製

造などにおいて汎用されている。

【0007】

しかしながら、単結晶引き上げ法は、一方で、装置が複雑になる他、安定的に結晶を成長させることが難しいことなどから、上記フッ化カルシウム単結晶体の製造に適用するにはかなりの困難さが予測される。そのため、単結晶引き上げ法によるフッ化カルシウム単結晶体の製造は、直胴部の直径が10 cm程度の小型のものを実験室レベルで製造した例が僅かに知られている程度であり（例えば、非特許文献1参照）、該直径が15 cm以上の大口径のものを製造した具体例はほとんど知られていないのが実状である。

【0008】

【非特許文献1】

戸澤 慎一郎、福田 承生他5名、「光学材料CaF₂の改質」、東北大学金属材料研究所 技術部 技術研究報告、平成13年3月、第19号

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかして、本発明者らが、上記単結晶引き上げ法により、直胴部の直径が15 cm以上の大口径のフッ化カルシウム単結晶体の製造を試みたところ、一般的な構造の単結晶引き上げ装置により製造を行ったのでは、得られたアズグロウン状態の単結晶は、周壁表面が依然としてかなり白濁したものになった。このような白濁は、前記の如くに実験室レベルで、単結晶引き上げ方により小型のフッ化カルシウム単結晶体を製造した時には、解消できていたものであり、かかる単結晶体の大口径化に伴って、改めて発生した問題である。

【0010】

そうして、このような白濁は、前記したように、単結晶体の可視光の透過性を低下させ、大口径のフッ化カルシウム単結晶体を工業的に生産するに際して大きな障害になるものであるから、その解決が大きな課題であった。

【0011】

したがって、本発明は、単結晶引き上げ法によって製造され、直胴部の直径が15 cm以上のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体において、可視光の透

過性に優れるものを製造することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するため、鋭意研究を続けてきた。その結果、単結晶引き上げ法によって製造された前記大型のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体においても、可視光の透過性に優れるものを製造することに初めて成功し、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明は、単結晶引き上げ法によって製造され、直胴部の直径が15cm以上であり、且つ632.8nmの波長で測定した光透過率が80%以上であることを特徴とするフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体である。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明のフッ化カルシウムの単結晶体は、単結晶引き上げ法によって製造されたアズグロウン状態のものである。ここで、単結晶引き上げ法とは、前記した一般にチョクラルスキー法と呼ばれる単結晶製造方法を意味する。また、アズグロウン状態とは、単結晶製造装置の中で引き上げられ、室温まで冷却されただけの状態の単結晶体であり、アニール処理や直胴部表面の研磨等の後処理は施されていないものである。

【0015】

アズグロウン単結晶体の結晶の主成長面は、特に制限されるものではなく、通常は、 $\{111\}$ 面または $\{100\}$ 面になる。ここで、アズグロウン単結晶体の結晶の主成長面とは、単結晶製造原料の融液に種結晶の育成面を接触させて結晶を育成させた面であり、要するに、アズグロウン単結晶体の胴長方向に結晶成長した面である。なお、本発明において結晶の $\{111\}$ 面とは (111) 面と対象性が等しい面、即ち、 (111) 、 $(11-1)$ 、 (-111) 、 $(1-11)$ 、 $(-1-11)$ 、 $(1-1-1)$ 、 $(-11-1)$ 、 $(-1-1-1)$ の各面を含んだ意味を示す。また、同様に、本発明において結晶の $\{100\}$ 面とは、 (100) 、 (010) 、 (001) 、 (-100) 、 $(0-10)$ 、 $(0$

0-1)の各面を含んだ意味を示す。

【0016】

結晶の主成長面が $\{111\}$ 面であるアズグロウン単結晶体は、投影レンズ用途において、主レンズとしての使用が期待される、光軸を単結晶の同面にとったレンズの切り出しに使用できるため、有用性が極めて高い。また、同結晶の主成長面が $\{100\}$ 面のアズグロウン単結晶体も、該投影レンズ用途において、上記 $\{111\}$ 面に光軸をとったレンズと組合わせての使用が期待される、単結晶の光軸を同面にとったレンズの切り出しに有用に使用できる。

【0017】

なお、結晶成長をもっとも容易に行える成長面は $\{111\}$ 面であり、上記結晶の主成長面が $\{100\}$ 面のアズグロウン単結晶体を安定的に製造するのは容易ではない。そのため、前記 $\{100\}$ 面に光軸をとったレンズは、通常、前記結晶の主成長面が $\{111\}$ 面であるアズグロウン単結晶体を斜め方向に切り出して製造しているが、加工時にクラックが発生することも多く、アズグロウン単結晶体からレンズに加工する歩留まりは十分ではない。したがって、上記の結晶の主成長面が $\{100\}$ 面であるアズグロウン単結晶体を、透過率の良好な状態で得ることの工業的価値は極めて大きい。

【0018】

本発明の単結晶体は、直胴部の直径が15cm以上、好適には17cm以上、最も好適には20～40cmの大口径のものである。一般に単結晶引き上げ法で育成されたインゴットは、種結晶から直径が徐々に大きくなった円錐状部分からなるショルダー部、インゴットの直径がほぼ一定である円柱状部分からなる直胴部、さらに、前記直胴部から徐々に直径が小さくなった円錐状部分からなるテール部から構成されている。ここで、上記直径は、直胴部の最も太い部分の直径をいう。

【0019】

本発明の最大の特徴は、上記単結晶引き上げ法によって製造された大口径のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体において、その可視光の透過性を極めて高くした点にある。本発明において、この単結晶体の可視光の透過性は、632

． 8 nmの波長で測定した光透過率で評価する。本発明のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体は、かかる 632.8 nmの波長で測定した光透過率が 80 %以上、好ましくは 90～98 %の値にある。

【0020】

上記測定波長は、前記した従来公知の単結晶引き上げ法等により得られた白濁した大口径のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体では激しく吸収されてしまい、該測定波長において光透過率は高くてもせいぜい 50 %を超える程度が一般的であり十分なものではなかった。これに対して、本発明は、このような大型のアズグロウン単結晶体において、上記高い光透過率を実現したものであり、得られた単結晶体は、白濁しておらず透明性に優れるため、加工研磨等の煩雑な操作をすることに無しに、結晶内の気泡やインクルージョンの評価を目視により行うことが可能であり、リソグラフィー用の光学材料として用いる際に、その歩留まりが著しく上昇する。

【0021】

本発明においてアズグロウン単結晶体の光透過率とは、単結晶体中の特定の部分の測定値ではなく、単結晶体の直胴部から各選定（20箇所）した部分的な光透過率の平均値を意味する。測定波長は、安定で安価な光源であることから、前記したとおり He-Ne レーザーの波長（632.8 nm）を用いる。各測定点において、光透過率は、結晶の成長方向と垂直な方向から、上記波長の測定光を入射させ、その光路長が最長になるように直胴部の直径方向の反対側から透過光を出射させて、その際の透過光の光強度を測定することにより求める。

【0022】

単結晶体において、上記各測定点の選定は、該単結晶体の直胴部を長さ方向（単結晶の成長方向）に等間隔に 20 等分した各円周上から、任意の一点を各選定することにより行う。この時、各測定点は、測定対象の単結晶体がクラックが生じているものの場合、測定光の光路上に該クラックがかからないように選定する。同様に、単結晶体中に、目視で確認できる大きさの泡や微小欠陥が内包されている場合は、これらを避けて選定する。上記直胴部を 20 等分した円周上では、これらを避けて測定点を選定できない場合には、その上下方向（結晶の成長方向

) に、必要最小範囲で移動して選定すればよい。

【0023】

本発明の単結晶体は、直胴部の長さが5 cm以上であるのが好ましい。直胴部が5 cm以上あるとリソグラフィー用レンズ等に加工した際に開口数を大きくすることが可能となり、投射されるパターンの微細化が達成されるため好適である。

【0024】

上記の性状を有する本発明の単結晶体の製造方法は、特に制限されるものではないが、以下の方法により好適に製造することができる。すなわち、まず、単結晶引き上げ装置として以下の構造を有するものを用いる。

チャンバー内において、坩堝の周囲に、溶融ヒーターが設けられ、さらに、該溶融ヒーターを環囲して断熱壁が設けられてなり、該断熱壁の上端が、坩堝上方の単結晶引き上げ域の最上部よりも高い位置に延設されている単結晶引き上げ装置において、該溶融ヒーターと坩堝の外端との間に、隔離壁を周設し、該隔離壁の上端を、溶融ヒーターの上端よりも高く設け、且つその上端と断熱壁とにかけて、隔離壁と断熱壁との間隙を閉塞するリッド材を横架させた単結晶引き上げ装置を用いる。

【0025】

そして、かかる単結晶引き上げ装置を用いて、結晶引き上げ速度を4 mm/時間以下、好ましくは0.5～3.5 mm/時間に設定し、単結晶を育成することにより、上記光透過率を有するフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体を効率的に製造することができる。また、上記方法によれば、前記した如くに製造を安定的に行うのが難しい結晶の主成長面が{100}面であるアズグロウン単結晶体を、良好に製造することができる効果も発揮される。

【0026】

上記構造の単結晶引き上げ装置の概略を図1として示す。

【0027】

図1の単結晶引き上げ装置は、チャンバー(1)内において、回転可能な支持軸(2)に支えられた受け台(3)上に、内部に単結晶製造原料の融液(10)が収容

される坩堝(4)が載置されており、該坩堝(4)の周囲には、溶融ヒーター(5)が設けられ、さらに、溶融ヒーター(5)を取り囲むように断熱壁(6)が設けられている。ここで、溶融ヒーター(5)の上端の高さは、通常、坩堝(4)の上端の高さとほぼ同程度である。

【0028】

一方、坩堝(4)の中心軸上には、先端に種結晶体(7)の保持具(8)が取り付けられた回転可能な単結晶引き上げ棒(9)が吊設されている。この種結晶体(7)は、坩堝(4)内の原料融液(10)に育成面である下端面が接触された後に引き上げられ、下方に単結晶体(11)が育成する。また、上記支持軸(2)の下端は、チャンバー(1)の底壁を貫通してチャンバー外へ伸びており、図示はしていないが冷却器と接した後、坩堝を回転および上下動させるための機構に接続されている。

【0029】

以上の基本構造を備えた図1の単結晶引き上げ装置は、断熱壁(6)が、シリコン等の単結晶体の製造用に使用されている汎用的な単結晶引き上げ装置のものよりも、上方に長く延設されており、坩堝(4)の下端から上端までの全周だけでなく、その上方の単結晶引き上げ域(12)までも環囲するように設けられている。すなわち、断熱壁(6)の上端は、単結晶引き上げ域(12)の最上部よりも高く位置している。

【0030】

ここで、本発明において単結晶引き上げ域(12)とは、チャンバー(1)内の坩堝(4)の上方における、該坩堝(4)の上端の高さから、育成されるフッ化カルシウム単結晶体(11)の上端(すなわち、種結晶体の下端面)が、引き上げ終了時に到達している高さまでの領域である。しかして、かかる単結晶引き上げ域(12)の最上部は、引き上げる単結晶体(11)の長さによって異なるが、通常は、該坩堝(4)の上端よりも坩堝の最大内径の50%~300%高い箇所、特に好適には100~200%高い箇所に位置させるのが一般的である。断熱壁(6)の上端の高さは、こうしたサイズの単結晶引き上げ域(12)が、断熱壁(6)による環囲体の中に十分に収まるように設定される。断熱壁(6)の上端を

、単結晶引き上げ域(12)の最上部よりもあまり高くすると保温効果が効きすぎて単結晶を得ることができなくなるため、上記単結晶引き上げ域(12)の最上部と同じ範囲から選定するのが好ましい。

【0031】

本発明において、上記断熱壁(6)は、公知の断熱性素材で形成されていれば制限無く採用できるが、単結晶体(11)の内部歪をより少なくする上では、厚み方向の放熱能力が $50\text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ 以下、より好適には $1 \sim 20\text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ 、最も好適には $3 \sim 15\text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ であるのが好ましい。ここで、本発明において、厚み方向の放熱能力とは、対象物の厚み方向の、 1500°C における平均熱伝導度($\text{W/m} \cdot \text{K}$)を厚さ(m)で割った値をいう。

【0032】

こうした放熱能力を有する断熱壁(6)の素材としては、 1500°C における熱伝導率が $0.2 \sim 1.0\text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、より好適には $0.3 \sim 0.8\text{ W/m} \cdot \text{K}$ のものが好ましく、具体的にはピッチ系グラファイト成型断熱材(例えば商品名「ドナカーボ」)、ファイバー系グラファイト成型断熱材、カーボンフェルト系断熱材、ポーラスカーボン系断熱材等が挙げられる。このうち、所望される放熱能力が達成でき、引き上げ時の苛酷な環境への耐性や機械的強度にも優れた材料であること等からピッチ系グラファイト成型断熱材を用いるのが特に好ましい。

【0033】

また、断熱壁(6)は、壁全体として断熱性に優れるものになるならば、上記の単一素材からなる壁材だけでなく、少なくとも一種の断熱板を含む複数の板状体を積層した構造や、さらには、これら複数の板状体を気相を介在させて積層したような構造であっても良い。なお、断熱壁(6)の厚みは、特に制限されるものではないが、 $3 \sim 10\text{ cm}$ であるのが一般的である。

【0034】

チャンバー(1)内を上方視した際において、断熱壁(6)の設置位置は、溶融ヒーター(5)の外側であれば特に制限されない。坩堝(4)の外端からあまり距離をあけても、単結晶引き上げ域(12)の保熱効果が低下するため、坩堝(4)の最大内径の $20 \sim 100\%$ 、特に好ましくは $30 \sim 60\%$ の距離を空けて設けるのが

好適である。

【 0 0 3 5 】

本発明の単結晶体を製造する上で最も重要な点は、上記構造の単結晶引き上げ装置において、熔融ヒーター(5)と坩堝(4)の外端との間に、隔離壁(13)を周設し、該隔離壁(13)の上端を、熔融ヒーター(5)の上端よりも高く設け、且つその上端と断熱壁(6)とにかけて、隔離壁(13)と断熱壁(6)との間隙を閉塞するリッド材(14)を横架させている点にある。かかる構造において、隔離壁(13)は、熔融ヒーター(5)よりの輻射熱を均一化して坩堝(4)を加熱するのに効果を発揮し、リッド材(14)は、熔融ヒーター(5)の熱が上方に逃失するのが防止する効果を発揮する。周壁表面の白濁化は、融液から形成された単結晶表面の急激な温度低下が関係しており、これの改善には、原料融液の液面付近の温度の均一性を一層に高め、且つこの原料融液の液面付近での単結晶の育成はより緩やかに冷却を行うことが有効であるため、上記構造は、該白濁化の抑制に極めて効果的である。

【 0 0 3 6 】

リッド材(14)の形成高さは、坩堝(4)の上端よりも、該坩堝(4)の上端から断熱壁(6)の上端までの距離の2～50%高い箇所、特に、3～20%高い箇所であるのが好適である。

【 0 0 3 7 】

リッド材(14)の幅(隔離壁(13)の上端と断熱壁(6)との間隔)は、坩堝内径の5%～20%が、より好ましくは坩堝内径の7%～15%が好適に用いられる。7%より、小さい場合にはその断熱効果が不十分となる場合があり、また、15%より大きい場合には、単結晶の直径がリッドの大きさにより制限されることがある。

【 0 0 3 8 】

また、隔離壁(13)及びリッド材(14)の材質は、グラファイト等が好ましい。

【 0 0 3 9 】

熔融ヒーター(5)は、特に制限されるものではないが、抵抗加熱ヒーターであ

るのが好ましい。誘導加熱ヒーターの場合、炉内の温度分布が急峻になり易く、高品質の結晶を得る上では、上記抵抗過熱ヒーターが有利である。

【0 0 4 0】

なお、単結晶引き上げ装置において、単結晶引き上げ棒(9)、支持軸(2)及び除き窓等は、Oリングや磁性流体シールなどで気密化することが好ましい。原料フッ化カルシウムの溶融工程や結晶の育成工程において、これらの部分からリークが発生すると、単結晶の着色や透明度の低下などの品質の著しい低下をもたらすおそれがある。

【0 0 4 1】

坩堝(4)に投入した原料フッ化カルシウムは、溶融させるに先立って減圧下で加熱処理を施して吸着水分を除去するのが好ましく、そのための装置を真空引きするための真空ポンプは、公知のものを用いることができるが、ロータリーポンプと油拡散ポンプ、あるいはロータリーポンプと分子ポンプの組合せが好ましい。

【0 0 4 2】

本発明の単結晶体を製造する上で使用する、最も好ましい単結晶引き上げ装置は、断熱壁(6)が厚み方向の放熱能力が $3 \sim 15 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ であり、断熱壁(6)の高さが坩堝(4)の上端よりも坩堝の最大内径の $100 \sim 200\%$ 高い位置であり、リッド材(14)の高さが坩堝(4)の上端よりも、該坩堝(4)の上端から断熱壁(6)の上端までの距離の $3 \sim 20\%$ 高い位置であり、且つ断熱壁(6)と坩堝(4)の外端との間隔が坩堝(4)の最大内径の $30 \sim 60\%$ の距離であるものが最も好ましい。

【0 0 4 3】

上記構造の単結晶引き上げ装置を用いて、本発明の単結晶体を製造するためには、 4 mm/時間 以下、好ましくは $0.5 \sim 3.5 \text{ mm/時間}$ の結晶引き上げ速度で、単結晶を育成することが重要である。この結晶引き上げ速度が 4 mm/時間 を超える場合、得られる単結晶体の光透過率を十分に小さくすることが困難になる。

【0 0 4 4】

その他の引き上げ法の具体的操作方法は、一般的な単結晶引き上げ装置を用いて実施されている公知の方法が制限なく採用できる。坩堝に投入する原料フッ化カルシウムは、十分に精製処理、特に水分除去処理を施したものを使用するのが好ましい。かかる原料フッ化物の溶融および単結晶の育成は、不活性ガスの雰囲気下又は真空下で行うことができる。

【0045】

単結晶体の引き上げは、原料フッ化カルシウムの坩堝底部の測定温度において、1380℃以上、好適には1380～1480℃の温度で実施するのが好ましく、該温度への昇温速度は50～500℃/時間であるのが好ましい。

【0046】

上記引き上げ法の実施は、残留する水分の影響をなくするため、スカベンジャーの存在下で実施するのが好ましい。スカベンジャーとしては、原料フッ化カルシウムと共に仕込まれる、フッ化亜鉛、フッ化鉛、ポリ四フッ化エチレン等の固体スカベンジャーや、チャンバー内に雰囲気として導入される、四フッ化炭素、三フッ化炭素、六フッ化エタン等の気体スカベンジャーが使用される。固体スカベンジャーを使用するのが好ましく、その使用量は、原料フッ化カルシウム100重量部に対して0.005～5重量部が好適である。

【0047】

引き上げ法に用いる種結晶は、フッ化カルシウムの単結晶体であり、種結晶体の育成面は、製造するアズグロウン単結晶体の結晶の主成長面に応じて、 $\{111\}$ 面、 $\{100\}$ 面等から適宜に採択すればよい。単結晶の育成中において、これら種結晶は、引き上げ軸を中心として回転させることが好ましく、回転速度は2～20回/分であることが好ましい。また、上記種結晶の回転に併せて坩堝も、上記種結晶の回転方向と反対方向に同様の回転速度で回転させてもよい。単結晶引き上げ後の常温までの降温速度は、0.1～3℃/分が好ましい。

【0048】

以上により得られたフッ化カリウムのアズグロウン単結晶体は、切断、研磨し、光学部材等として所望の形状に加工すればよい。また、この単結晶体は、前記したとおり複屈折が極めて小さいものであるが、この値をさらに低減させること

が望まれる場合は、900～1300℃下で1～48時間程度のアニール処理してもよい。

【0049】

【実施例】

以下に本発明のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体について実施例を挙げて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0050】

実施例1

図1に示される単結晶引き上げ装置を用いて、フッ化カルシウム単結晶体の製造を行った。

チャンバー(1)内に設置された高純度グラファイト製の坩堝(4)は、内直径38cm(外直径40cm)であり、高さ30cmのものであった。断熱壁(6)は、ピッチ系グラファイト成型断熱材であり、厚み方向の放熱能力は $9\text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ のものであった。また、断熱壁(6)の上端は、坩堝(4)の上端よりも坩堝の最大内径の160%高い高さであった。さらに、リッド材(14)の高さは、坩堝(4)の上端よりも、該坩堝(4)の上端から断熱壁(6)の上端までの距離の10%高い(6cm)位置であった。リッド材(14)の幅は坩堝内径の10%(3.8cm)であった。隔離壁(6)の坩堝(4)の外端との間隔は、4cmであった。なお、断熱壁(6)と坩堝(4)の外端との間隔は、9cm(坩堝(4)の最大内径の25%)であった。

【0051】

チャンバー(1)内に設置した坩堝(4)内に、十分な精製処理及び水分除去処理を施した高純度の原料フッ化カルシウム塊50kgと、スカベンジャーとして0.1%の高純度フッ化亜鉛を投入し、チャンバー内を真空引きした。一方、単結晶引き上げ棒(9)の先端の保持具(8)には、下端面(育成面)が(111)面であるフッ化カルシウムの単結晶体からなる種結晶体(7)を取り付けた。

【0052】

次いで、熔融ヒーター(5)に通電し原料の過熱を開始し、約50℃/時間で250℃まで昇温し、この温度に2時間保持した。上記保持後、再び昇温を開始し

、約 100℃/時間で 600℃に達した時点で、真空排気ラインを遮断し、高純度アルゴンをチャンバー(1)内に供給し、内圧を 106.4 KPa に保った。

【0053】

原料が完全に熔融した 1480℃で 40 分間保持した後、ヒータ出力を低下させて 1440℃で 120 分間保持した後、前記引き上げ棒(9)を垂下させて、種結晶体(7)の育成面を原料融液(10)の表面に接触させ、単結晶の育成を開始した。種結晶体(7)は、5 回/分で回転させ、他方、坩堝(4)も、これと逆方向に 1 回/分で回転させた状態で、2 mm/時間にて 100 時間引き上げを行ったところ、順調に単結晶の育成が行えた。育成終了後、常温まで 0.9℃/分で降温した。

【0054】

以上により、最大直径 28 cm、重量 27 kg のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体を製造した。このアズグロウン体の直胴部の長さは 10 cm であった。このアズグロウン単結晶体の結晶の主成長面を、X 線回折写真により測定したところ (111) 面であった。

【0055】

このアズグロウン単結晶体の 632.8 nm の波長での光透過率を以下の手法により測定した。

【0056】

まず、単結晶体のない状態で、He-Ne レーザー (632.8 nm) の光強度を光パワーメーターを用いて測定した。続いて、アズグロウン単結晶体の直胴部を長さ方向に等間隔に 20 等分した各円周上から、任意の一点を各選定した。そして、各測定点において、結晶の成長方向に対して垂直かつ光路長が最大となるように直胴部をレーザーの光路に挿入し、光強度を測定し、求めた光強度比からその波長での光透過率を求めた。得られた各測定点での光透過率を平均して、上記アズグロウン単結晶体の光透過率を求めたところ 93.2% であった。

【0057】

実施例 2

実施例 1 で用いた図 1 の単結晶引き上げ装置において、リッド材(14)の高さ

を坩堝(4)の上端よりも、該坩堝(4)の上端から断熱壁(6)の上端までの距離の15%高い(9 cm)位置とする以外、実施例1と同様に実施してフッ化カルシウム単結晶体の引き上げを行い、最大直径28 cm、重量16.2 kgのフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体を製造した。このアズグロウン単結晶の直胴部は6 cmであった。また、結晶の主成長面は(111)面であった。

【0058】

このアズグロウン単結晶体の632.8 nmの波長での光透過率を測定したところ96.1%であった。

【0059】

実施例3

実施例1において、単結晶の引き上げを3 mm/時間の速度でにて時間行った以外、実施例1と同様に実施してフッ化カルシウム単結晶体の引き上げを行い、最大直径25 cm、重量13.0 kgのフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体を製造した。このアズグロウン単結晶の直胴部は6 cmであった。また、結晶の主成長面は(111)面であった。

【0060】

このアズグロウン単結晶体の632.8 nmの波長での光透過率を測定したところ91.8%であった。

【0061】

比較例1

実施例1で用いた図1の単結晶引き上げ装置において、リッド材(14)を設けなかった以外、実施例1と同様に実施してフッ化カルシウム単結晶体の引き上げを行い、直胴部の最大直径22 cm、重量10.0 kgのフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体を製造した。

このアズグロウン単結晶の直胴部は6 cmであった。また、結晶の主成長面は(111)面であった。

【0062】

このアズグロウン単結晶体の632.8 nmの波長での光透過率を測定したところ70.4%であった。

【0063】

比較例 2

実施例 1 において、単結晶の引き上げを 10 mm/時間の速度にて行った以外、実施例 1 と同様に実施してフッ化カルシウム単結晶の引き上げを行い、最大直径 20 cm、重量 8.3 kg のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶を製造した。このアズグロウン単結晶の直胴部は 6 cm であった。また、結晶の主成長面は (111) 面であった。

【0064】

このアズグロウン単結晶の 632.8 nm の波長での光透過率を測定したところ 66.0% であった。

【0065】

実施例 4

実施例 1 において、種結晶 (7) として、下端面 (育成面) が (100) 面であるフッ化カルシウムの単結晶を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施してフッ化カルシウム単結晶の引き上げを行い、最大直径 22 cm、重量 16.1 kg のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶を製造した。このアズグロウン単結晶の直胴部は 8 cm であった。また、結晶の主成長面は (100) 面であった。

【0066】

このアズグロウン単結晶の 632.8 nm の波長での光透過率を測定したところ 91.5% であった。

【0067】

実施例 5

実施例 2 において、種結晶 (7) として、下端面 (育成面) が (100) 面であるフッ化カルシウムの単結晶を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施してフッ化カルシウム単結晶の引き上げを行い、最大直径 24 cm、重量 19.2 kg のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶を製造した。このアズグロウン単結晶の直胴部は 8 cm であった。また、結晶の主成長面は (100) 面であった。

【 0 0 6 8 】

このアズグロウン単結晶体の 6 3 2 . 8 n m の波長での光透過率を測定したところ 9 6 . 6 % であった。

【 0 0 6 9 】**実施例 6**

実施例 3 において、種結晶体 (7) として、下端面 (育成面) が (1 0 0) 面であるフッ化カルシウムの単結晶体を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施してフッ化カルシウム単結晶体の引き上げを行い、最大直径 2 2 c m 、重量 1 2 . 1 k g のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体を製造した。このアズグロウン単結晶の直胴部は 6 c m であった。また、結晶の主成長面は (1 0 0) 面であった。

【 0 0 7 0 】

このアズグロウン単結晶体の 6 3 2 . 8 n m の波長での光透過率を測定したところ 9 1 . 9 % であった。

【 0 0 7 1 】**比較例 3**

比較例 1 において、種結晶体 (7) として、下端面 (育成面) が (1 0 0) 面であるフッ化カルシウムの単結晶体を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施してフッ化カルシウム単結晶体の引き上げを行い、最大直径 2 0 c m 、重量 1 0 . 0 k g のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体を製造した。このアズグロウン単結晶の直胴部は 6 c m であった。また、結晶の主成長面は (1 0 0) 面であった。

【 0 0 7 2 】

このアズグロウン単結晶体の 6 3 2 . 8 n m の波長での光透過率を測定したところ 7 8 . 6 % であった。

【 0 0 7 3 】**比較例 4**

比較例 2 において、種結晶体 (7) として、下端面 (育成面) が (1 0 0) 面であるフッ化カルシウムの単結晶体を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施して

フッ化カルシウム単結晶体の引き上げを行い、最大直径 2 2 c m、重量 1 0 . 1 k g のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体を製造した。このアズグロウン単結晶の直胴部は 5 c m であった。また、結晶の主成長面は (1 0 0) 面であった。

【 0 0 7 4 】

このアズグロウン単結晶体の 6 3 2 . 8 n m の波長での光透過率を測定したところ 7 7 . 8 % であった。

【 0 0 7 5 】

【発明の効果】

本発明のフッ化カルシウム単結晶体は、大口径であり、且つアズグロウン状態でありながら、周壁表面が白濁しておらず、可視光の透過率が高い。したがって、煩雑な結晶加工することなく結晶内の気泡やインクルージョンの評価可能となり、高品質かつ均一性の高い点で有利な性状を有する大型の光学材料が切り出せる。

したがって、本発明のフッ化カルシウム単結晶体は、レンズ、プリズム、ハーフミラー、窓材などの光学部材として有用であり、特に、紫外および真空紫外で用いられるこれら光学部材、最も好適には、次世代リソグラフィ技術の光源として有望視されている F2 レーザー光用の硝材として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶体を製造するのに好適な単結晶引き上げ装置の概略図である。

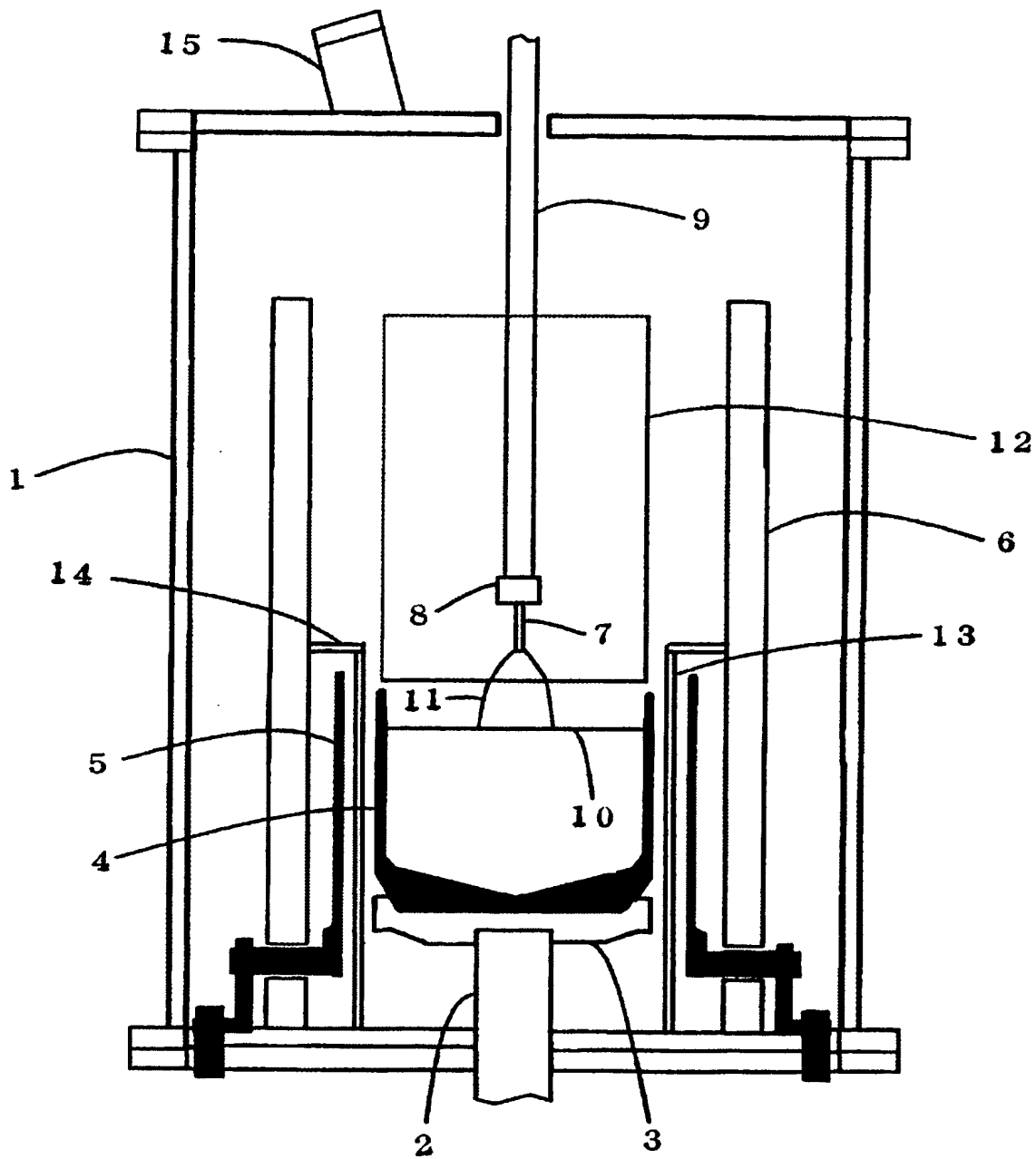
【符号の説明】

- 1 ; チャンバー
- 2 ; 支持軸
- 3 ; 受け台
- 4 ; 坩堝
- 5 ; 熔融ヒーター
- 6 ; 断熱壁
- 7 ; 種結晶

- 8 ; 保持具
- 9 ; 単結晶引き上げ棒
- 1 0 ; 原料融液
- 1 1 ; フッ化金属単結晶体
- 1 2 ; 単結晶引き上げ域
- 1 3 ; 隔離壁
- 1 4 ; リッド材
- 1 5 ; 覗き窓

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 単結晶引き上げ法によって製造され、直径が1 5 c m以上のフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶において、可視光の透過率が十分に小さいものを製造すること。

【解決手段】 単結晶引き上げ法によって製造され、直胴部の直径が1 5 c m以上であり、好適には直胴部が5 c m以上の長さを有しており、且つ6 3 2 . 8 n mの波長で測定した光透過率が8 0 %以上であることを特徴とする結晶の主成長面が $\{1\ 1\ 1\}$ 面または $\{1\ 0\ 0\}$ 面であるフッ化カルシウムのアズグロウン単結晶。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 7 1 6 0 5
受付番号	5 0 3 0 1 0 0 7 6 8 3
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 6 月 2 0 日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成15年 6月17日

次頁無

出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 0 6 8 3

特願 2 0 0 3 - 1 7 1 6 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 8 2]

1 . 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市御影町 1 番 1 号

氏 名

株式会社トクヤマ